⑲日本国特許庁　　⑪特許出願公開

公開特許公報　　昭53—29323

⑤1Int. Cl².	識別記号	⑤2日本分類	庁内整理番号	④3公開　昭和53年(1978)3月18日
C 03 C 3/12		21 A 22	7417—41	
C 03 C 3/30	1 1 5			発明の数　1
				審査請求　未請求

（全 4 頁）

⑤4再帰反射用高屈折率ガラスビーズ

⑦1特　　願　昭51—104505
⑦2出　　願　昭51(1976)8月31日
⑦2発 明 者　小西守
大津市膳所池の内町831番地の2
⑦2発 明 者　今村行延
滋賀県甲賀郡水口町虫生野1011番地の2
⑦1出 願 人　日本電気硝子株式会社
大津市晴嵐二丁目7番1号

明　　細　　書

1. 発明の名称

再帰反射用高屈折率ガラスビーズ

2. 特許請求の範囲

重量百分率で，

TiO_2	51%～54.5%
BaO	25%～35%
ZnO	6%～16%
ZrO_2	1.5%～8.5%
CaO	0.5%～2%

を含み，ガラス形成酸化物であるSiO_2，B_2O_3は実質的に含まない屈折率~~ガラス~~が2.15以上の再帰反射用高屈折率ガラスビーズ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2.15以上の屈折率を有する再帰反射用高屈折率ガラスビーズの組成に関する。

一般に高屈折率ガラスビーズは，再帰反射性能の優れた製品，例えば反射シート，反射布等を作る場合に最も重要な材料となる。これらの製品に最大の反射輝度を与えるガラスの屈折率は，ガラスビーズが空気中に一部露出した状態で使用される場合には約1.9であることが確認されているが，反射シートのように樹脂でその全部が覆われた状態で使用される場合には，樹脂の屈折率が約1.5であることから，当然1.9よりも大きい屈折率が必要となる。

ところで，約2.0以上の屈折率を有する高屈折率ガラスは従来から数多く提案されており，それらを主要成分をもとに整理すると，次の3つの系，即ちPbO-TiO_2系ガラス，Bi_2O_3-TiO_2系ガラス，TiO_2-BaO系ガラスに大別できる。この内，PbO-TiO_2系ガラスは溶融性が比較的良好で，しかも原料も比較的安価なものでよいため，非常に魅力的であるが，生産途上に於て鉛が人体に及ぼす影響，排気ガス中の亜硫酸ガスにより酸化鉛が還元されて黒化する現象等を考えると，にわかに採用しがたい面があり，特に最近では公害との関係もあつてPbOを使用しない傾向にある。また，Bi_2O_3-TiO_2系ガラスは，特にBi_2O_3の原料が極めて高

価であるため，実用上余り好ましいものとは言えない。一方，TiO_2-BaO系ガラスは，溶融性が悪く，失透し易いという欠点はあるものの，上記公害の問題もなく，また原料も比較的安価なものですむため，溶融性の問題，失透の問題さえ解決できれば，実用上最も好ましいものと言える。

前記TiO_2-BaO系ガラスを開示した特許はかなり多いが，そのうち多量のTiO_2（55～90重量％）を含有するガラスを開示した特公昭48－31734では，このガラスは通常の方法では溶融できないものの，特殊な方法（ガラス原料の混合物を所定の大きさの粒子とし，これをプラズマジェット或いはアークガスにより瞬間的に溶融する）によって溶融が可能であるとしている。同じくTiO_2-BaO系ガラスを開示したものとして特公昭41－12223，特公昭46－21876が挙げられるが，これらは失透を防止する目的でSiO_2，B_2O_3のようなガラス形成酸化物，或いはAl_2O_3のような中間酸化物を添加することを提案したものである。このように，溶融性の問題，失透の問題の解決に種々の試みがなされているが，実際にはガラスの屈折率との関係でなかなか難しい面がある。即ち，屈折率の高いガラスを得ようとすれば，自ずとTiO_2の量を増やし，同時に屈折率を極端に低下させるような成分，例えばSiO_2，B_2O_3のようなガラス形成酸化物，或いはアルカリ金属酸化物等を減らす必要があるが，逆にこのことによって溶融性が極めて悪くなると同時に失透し易くなる。また，溶融性，失透の問題を改善しようとすれば，屈折率の低いものしか得られないというように，ガラスの屈折率と溶融性，失透の問題との間には相矛盾する点が存在するとされていた。

従って，本発明の目的は，上記相矛盾する問題を改善し，溶融性が良好で且つ失透化しにくい高屈折率（2.15以上）の再帰反射用ガラスビーズを提供することにある。

先ず再帰反射用ガラスビーズにとって最も重要な要件の1つである屈折率を2.15以上に維持するため，TiO_2の下限を51重量％に，また良好な溶融性を確保するためにTiO_2の上限を54.5重量％に定め，他の成分の検討に入った。この検討の過程で特に目を引いた点は，従来ガラスの液相温度を下げ，失透化傾向を抑える成分として積極的に添加されていたSiO_2，B_2O_3が意外にもガラスの液相温度を上げ，失透化傾向を増大させるということである。また，上記成分が屈折率も低下させるという点を考え併せると，当然これらの成分は添加すべきでなく，本発明に於てはこれらの成分を積極的に排除することとした。尚，第1表は，基礎ガラス（重量百分率で，TiO_2 53.5％，BaO 30％，ZnO 12.％，ZrO_2 4％，CaO 0.5％）のBaOをSiO_2又はB_2O_3で置換していった場合の液相温度の変化を表わしたものである。

第　1　表

		液相温度（℃）
基礎ガラス		1310
SiO_2	0.5％	1326
	1.0％	1330
	2.0％	1340
B_2O_3	0.5％	1323
	1.0％	1327
	2.0％	1336

また，他の成分についても種々検討した結果，溶融性が良好で且つ失透化しにくい高屈折率（2.15以上）の再帰反射用ガラスビーズを得るためには，下記の組成範囲内になければならないことが判明した。

TiO_2	51～54.5重量％
BaO	25～35重量％
ZnO	6～18　〃
ZrO_2	1.5～8.5　〃
CaO	0.5～2　〃

ガラス形成酸化物であるSiO_2，B_2O_3は

（以下余白）

実質的に含まない。

尚，上記要件の中で「ガラス形成酸化物である SiO_2，B_2O_3 は実質的に含まない」ということは，原料中に極めて僅かに存在する不純物の混入については止むを得ないが，上記成分の原料となるようなものについては積極的に排除することを意味する。また，任意成分として，2％以下の Na_2O，K_2O，及び5％以下の La_2O_3，Ta_2O_5，Nb_2O_5，WO_3 が添加可能である。

上記の如く組成範囲を限定した理由は以下に示す通りである。

TiO_2 が51％以下になると，他の成分との関係で2.15以上の屈折率が得られず，54.5％以上になると溶融性が悪くなる。

ZnO が6％以下になると，所定の屈折率が得られず，16％以上になると失透化し易くなる。

ZrO_2 は屈折率を余り下げずに液相温度を下げる効果があるが，1.5％以下になるとその効果がほとんど得られず，8.5％以上になると溶融性が悪くなる。

CaO は液相温度を非常に下げる効果があるが，0.5％以下ではその効果がほとんど得られず，2％以上になると所定の屈折率が得られなくなる。

BaO は残りの成分というべきもので，屈折率，溶融性，失透化傾向を考慮して25～35％の範囲内にする。

ガラス形成酸化物である SiO_2，B_2O_3 は屈折率を極端に下げる成分であり，また意外にも液相温度を上げて失透化傾向を増大する成分であることが判明したため，実質的に含ませないこととした。

上記成分の原料としては，通常炭酸塩，硝酸塩，水酸化物等を用いるが，硫酸塩或いは硫化物はガラスを黒色に着色する傾向があるので避ける必要がある。

本発明のガラスを用いてガラスビーズを製造する場合は，先ず前記組成範囲内のガラス原料をよく混合した後，電融耐火物製るつぼ，白金製るつぼ，或いは槽窯内で1400～1500℃の温度で溶融する。次に，この溶融ガラスを微小で且つ真球のガラスビーズとする訳であるが，次の2つの製造方法のいずれによっても製造可能である。

1つは，前記溶融ガラスを直接水中に投じてガラスカレットにし，このガラスカレットを乾燥，粉砕，粒度調整した後，高温の火炎とともに空間に吹き飛ばし，表面張力によってガラスビーズとする。もう1つは，前記溶融ガラスをノズルより流し出し，この溶融ガラス流に高速流体を吹きつけて物理的に破砕すると同時に，空間を飛行する間に表面張力によってガラスビーズとする。

第2表は本発明のガラス組成及びその屈折率，液相温度を示すものである。

（以下余白）

第　2　表　（重量％）

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
TiO_2	53.5	52.0	54.0	54.0	53.0	53.0
BaO	30.0	29.5	27.5	29.0	26.5	34.5
ZnO	12.0	14.0	11.5	10.0	13.5	9.5
ZrO_2	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0	2.0
CaO	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
屈折率	2.205	2.195	2.21	2.205	2.20	2.17
液相温度(℃)	1310	1308	1320	1307	1322	1300

	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
TiO_2	53.0	53.0	53.0	53.0	54.0	53.0
BaO	26.5	32.5	29.0	28.5	31.0	29.5
ZnO	11.5	9.5	15.0	11.5	7.0	12.0
ZrO_2	8.0	4.0	2.0	6.0	7.0	4.0
CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
屈折率	2.21	2.18	2.21	2.18	2.17	2.18
液相温度(℃)	1318	1307	1312	1315	1304	1296

以上の如く，本発明は，従来は失透化傾向を抑

えるとされていたが，実際には失透化傾向を増大するSiO₂，B₂O₃を実質的に排除することによって，屈折率の低下を防止することができた。また，良好な溶融性を維持し，且つ失透化傾向を極力抑えつつ，一方では屈折率の低下に大きな影響を与える成分を可能な限り少くすることに成功した。

特許出願人　日本電気硝子株式会社
代表者　長崎章一